

明 細 書

印刷インキ用添加剤、印刷インキ用溶媒分散体及び印刷インキ

5

技術分野

本発明は印刷インキ用の添加剤に関する。さらに詳しくは、特定のポリエチレン系ワックスからなる印刷インキ用添加剤、該ワックスが非芳香族系溶剤に分散されてなる印刷インキ用溶媒分散体、及び該ワックスを含有し、かつ、芳香族系溶媒を含まない印刷インキに関する。

背景技術

有機溶剤を大量に使用する印刷インキ業界においては、地方自治体における炭化水素排出規制への対応や、最近相次いで施行された消防法、労働安全衛生法改正への対応等、労働、安全への関心が強まっている。特に、これまで溶解性、乾燥性等の面より好適に使用されているベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤は、大気中に蒸発、放散され、光化学反応を受けてオキシダントを形成する原因物質であり、厳しい法的な規制がとられている。これらのことから、芳香族炭化水素系溶剤を低減した印刷インキの要求が高まっている。現在、印刷インキに使用されているか又は使用が検討されている非芳香族系溶剤の例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤及びメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤などが挙げられる。

従来の印刷インキでは、印刷された製品の摩滅、摩耗及び傷に対する耐性がワックスにより改善される。このようなワックスとしては特にポリエチレン系ワックスが好適である。

従来、印刷インキ用途において、ポリエチレン系ワックスは主に晶析法によるディスパーションまたはペーストの形態で使用されている。しかし、上記に挙げた非芳香族系溶剤は貧溶媒であるために、ポリエチレン系ワックスをこれらの形態で取り扱うことは非常に困難である。また、湿式ボールミル等を使用して製造したディスパーションは、上記に挙げた非芳香族系溶剤とポリエチレン系ワックスの親和性が低く貯蔵安定性に欠け、ディスパーション中やこれらの溶剤を使用した印刷インキ中でポリエチレン系

ワックスと溶剤が分離し易いという欠点があった。さらにポリエチレン系ワックス微粉体の形態で使用されることもあるが、上記に挙げた非芳香族溶剤中では沈降しやすく、同様にこれらの溶剤を使用した印刷インキの貯蔵安定性に欠ける。

5

発明の開示

本発明の課題は、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性が同時に改善され、芳香族溶剤を含まない印刷インキを提供することにある。

10 また、本発明は、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性を同時に改善することができ、非芳香族溶剤中で安定に分散するポリエチレン系ワックスからなる添加剤、並びに、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性を同時に改善することができ、ポリエチレン系ワックスが非芳香族溶剤中で安定に分散した溶媒分散体を提供することにある。

15 本発明者らは鋭意検討の結果、酸化変性された特定のポリエチレン系ワックスが非芳香族溶剤溶剤中で安定に分散することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、次の (i) ~ (vii) で規定されるポリエチレン系ワックスからなる印刷インキ用添加剤である。

20 (i) エチレン単独重合体、もしくはエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとの共重合体である。

(ii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.06 ~ 0.35 dl/g、

25 (iii) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が 1.7 ~ 3.2 の範囲、

(iv) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された z 平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比(Mz/Mw)が 1.5 ~ 2.0 の範囲、

30 (v) 密度が 920 ~ 980 kg/m³、

(vi) 針入硬度が 5 dmm 以下、及び

(vii) 酸価が 0.3 ~ 9.9 KOH · mg/g

35 また、本発明は、上記ポリエチレン系ワックスが、その体積平均粒径が 0.3 μ m ~ 10 μ m の範囲にある微粒子の形態で、非芳香族系溶剤に 5 ~ 50 重量%の割合で分散されてなる溶媒分散体、及び上記のポリエチレ

ン系ワックスを含有する印刷インキである。

本発明の、特定のポリエチレン系ワックスからなる印刷インキ用添加剤は、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性を同時に改善することができ、非芳香族溶剤中で安定に分散する。

- 5 また、本発明の溶媒分散体は、ポリエチレン系ワックスが非芳香族溶剤中に安定に分散しているため貯蔵安定性は良好であり、かつ、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性も同時に改善することができる。

- 10 従って、発明によれば、印刷インキの耐摩耗性及び耐ブロッキング性が同時に改善され、芳香族系溶剤を全く若しくは殆んど含有しない印刷インキを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に本発明に用いられるポリエチレン系ワックスについて詳細に説明する。

- 20 本発明に用いられるポリエチレン系ワックスは、エチレン単独重合体、もしくはエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとの共重合体であり、これらのなかではエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。ここで α -オレフィンとしては、好ましくは炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

- 25 また、本発明に用いられるポリエチレン系ワックスは、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.06～0.35 dl/g、好ましくは0.10～0.20 dl/gの範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、ポリエチレン系ワックスが適度な強度を持つために、印刷インキ用ワックスとして優れた耐摩耗性、耐ブロッキング性を示す。また微粒子の形態に加工し易い。

- 30 また、本発明に用いられるポリエチレン系ワックスは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7～3.2の範囲であり、かつゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された z 平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が1.5～2.0の範囲である。ポリエチレン系ワックスの M_w/M_n 、及び M_z/M_w がこの範囲にあると印刷インキ用ワックスとして優れた耐摩耗性、耐ブロッキング性を示す。
- 35

また、本発明に用いられるポリエチレン系ワックスの針入硬度（J I S K 2 2 0 7 で測定）は 5 d m m 以下、好ましくは 3 d m m 以下である。針入硬度が 5 d m m 以下であればポリエチレン系ワックスが適度な強度を持ったために、印刷インキ用ワックスとして優れた耐摩耗性、耐ブロッキング性を示す。

また、本発明に用いられるポリエチレン系ワックスは、密度勾配管法で測定した密度が 9 2 0 ~ 9 8 0 k g / m³、好ましくは 9 3 0 ~ 9 6 0 k g / m³ の範囲にある。ポリエチレン系ワックスの密度が上記範囲内にあると適度な強度を持ったために、印刷インキ用ワックスとして優れた耐摩耗性、耐ブロッキング性を示す。

さらに、本発明に用いられるポリエチレン系ワックスは酸価を有し、その酸価の範囲は 0 . 3 ~ 9 . 9 K O H · m g / g、好ましくは 0 . 5 ~ 5 . 0 K O H · m g / g である。酸価が上記範囲にあると、極性溶媒中で良好な分散性を示す。また、酸価が 9 . 9 K O H · m g / g を超えた場合は、強度が減少し十分な耐摩耗性、耐ブロッキング性を示さず、酸価が 0 . 3 K O H · m g / g 未満の場合は極性溶媒中での分散性が乏しい。

上述したような酸価を有するポリエチレン系ワックスは、チーグラ系触媒やメタロセン系触媒等を用いて製造されたポリエチレン系ワックスを、公知の方法（例えば特開平 1 1 - 8 0 2 5 2 号）にしたがって酸化することによって得ることができる。

本発明に用いられるポリエチレン系ワックスの製造例を次に説明するが、これらの例に限定されるものではない。例えば、周期表第 4 族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物及び／又はイオン化イオン性化合物とからなる以下のようなメタロセン系触媒を用いて製造される。

（メタロセン化合物）

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第 4 族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。



ここで、 M^1 は周期表第 4 族から選ばれる遷移金属、 x は遷移金属 M^1 の原子価、 L は配位子である。 M^1 で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 L は遷移金属 M^1 に配位する配位子であり、そのうち少なくとも 1 個の配位子 L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子

は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子 L としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-, i-, sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

上記のメタロセン化合物が、配位子 L としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）L としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-\text{SO}_3\text{R}^1$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

（メタロセン化合物の例-1）

上記一般式（1）で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式（2）で表される。



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。kは1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

M^1 がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シ

クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

- 5 上記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

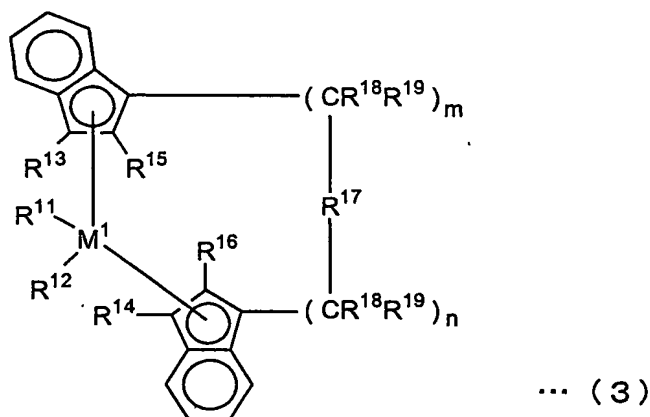
またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式 (2) において、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の少なくとも2個、例えば R^2 及び R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L と同様である。

15 このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

20

(メタロセン化合物の例-2)

またメタロセン化合物の例としては、下記一般式 (3) で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。



25

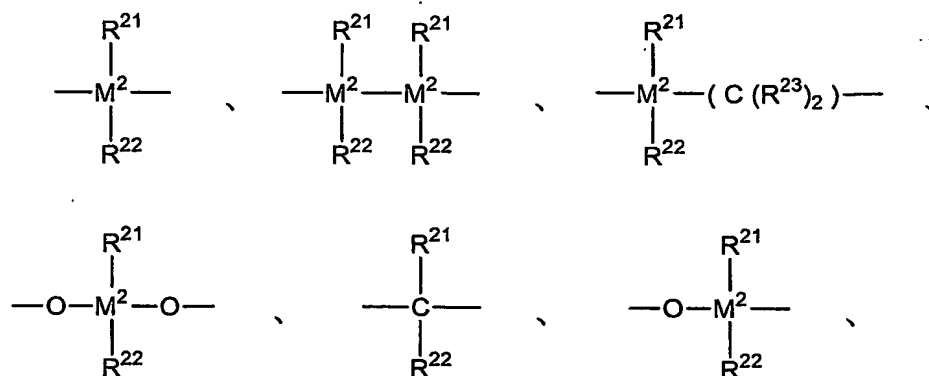
ここで、 M^1 は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

R^{11} 及び R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；炭素原子数 1～10 のアルキル基；炭素原子数 1～10 のアルコキシ基；炭素原子数 6～10 のアリール基；炭素原子数 6～10 のアリーロキシ基；炭素原子数 2～10 のアルケニル基；炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基；炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基；炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、 R^{11} 及び R^{12} は、塩素原子であることが好ましい。

R^{13} 及び R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基；炭素原子数 6～10 のアリール基； $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ または $-P(R^{20})_2$ 基である。ここで、 R^{20} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基；または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基である。 R^{13} 及び R^{14} は、特に水素原子であることが好ましい。

R^{15} 及び R^{16} は、水素原子が含まれないことを除き R^{13} 及び R^{14} と同じであって、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 R^{15} 及び R^{16} は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～4 のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

上記一般式 (3) において、 R^{17} は次の群から選ばれる。



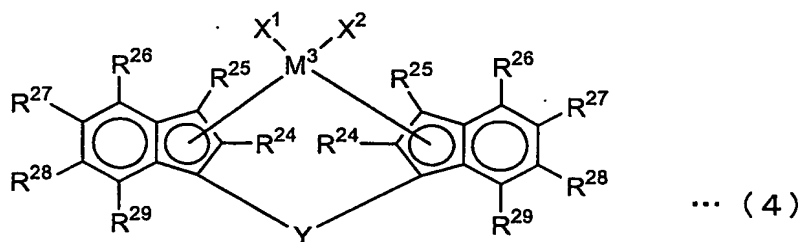
$=BR^{21}$ 、 $=AlR^{21}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{21}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{21}$ 、 $=P(O)R^{21}$ など。 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；

ハロゲン原子；炭素原子数 1～10 のアルキル基；炭素原子数 1～10 のフルオロアルキル基；炭素原子数 6～10 のアリール基；炭素原子数 6～10 のフルオロアリール基；炭素原子数 1～10 のアルコキシ基；炭素原子数 2～10 のアルケニル基；炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基；炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基；または炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基である。「 R^{21} と R^{22} 」または「 R^{21} と R^{23} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。また、 R^{17} は、 $=C R^{21} R^{22}$ 、 $=S i R^{21} R^{22}$ 、 $=G e R^{21} R^{22}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=S O$ 、 $=P R^{21}$ または $=P(O) R^{21}$ であることが好ましい。 R^{18} 及び R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、 R^{21} と同じものが挙げられる。 m 及び n は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、 $m+n$ は 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 である。

上記一般式 (3) で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。 $r a c$ -エチレン (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、 $r a c$ -ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平 4-268307 号公報に記載の方法で製造することができる。

(メタロセン化合物の例-3)

また、メタロセン化合物としては、下記一般式 (4) で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



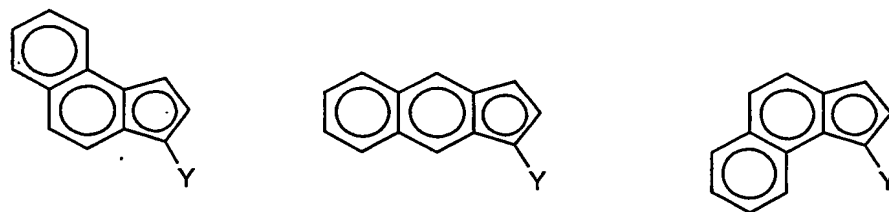
式 (4) 中、 M^3 は、周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 R^{24} 及び R^{25} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 R

²⁴ は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数 1～3 のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数 1～3 のアルキル基であることが好ましい。

- 5 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも 1 組は、それらが結合している炭素原子と
- 10 一緒になって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^{29} が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素原子含有基またはイオウ原子含有基を示す
- 15 Y は、炭素原子数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1～20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}-$ または $-AlR^{30}-$ (ただし、 R^{30} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基) を示す。
- 20

式 (4) において、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、 M^3 に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

25



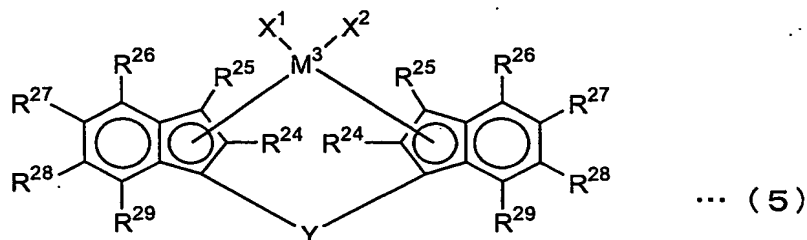
(式中、 Y は前式に示したものと同一である。)

30

(メタロセン化合物の例-4)

メタロセン化合物としては、また下記一般式 (5) で表されるメタロセ

ン化合物を用いることもできる。



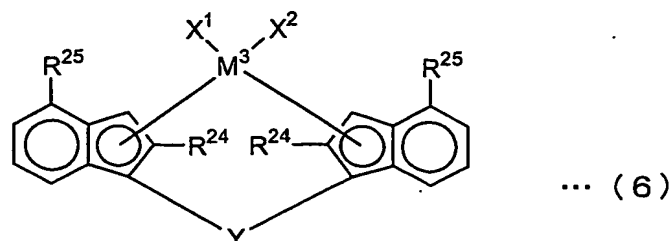
- 5 式(5)中、 M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、上記一般式(4)と同じである。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、 R^{26} を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 R^{26} と R^{28} 、または R^{28} と R^{29} がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^{24} 、 R^{25} で例示した置換基が挙げられる。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。また R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記
10 R^{24} 及び R^{25} と同様のものが挙げられる。 X^1 、 X^2 及び Y としては、上記と同様のものが挙げられる。

上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。
r a c -ジメチルシリレンービス(4,7-ジメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c -ジメチルシリレンービス(2,4,7-トリメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c -ジメチルシリレンービス(2,4,6-トリメチルー1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

- これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-5)

- メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。



式(6)中、 M^3 、 R^{24} 、 X^1 、 X^2 及び Y は、上記一般式(4)と同じである。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は、炭素原子数6～16のアリール基を示す。 R^{25} はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。 X^1 及び X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。
rac-ジメチルシリレンービス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-6)

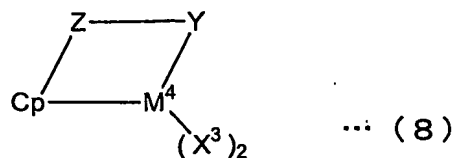
またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



ここで、 M^4 は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。 La は非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^4 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 X^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、炭素原子数20以下でかつケイ素を含有するシリル基または炭素原子数20以下でかつゲルマニ

ウムを含有するゲルミル基である。

この化合物の中では、次式（８）で示される化合物が好ましい。



5

式（８）中、 M^4 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 X^3 は上記一般式（７）で説明したものと同様である。 Cp は M^4 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基である。 Z は酸素、イオウ、ホウ素または周期表第４族の元素（例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫）である。 Y は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、 Z と Y とで縮合環を形成していてもよい。このような式（８）で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。（ジメチル（ t -ブチルアミド）（テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル）シラン）チタンジクロリド、（（ t -ブチルアミド）（テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイル）チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることできる。

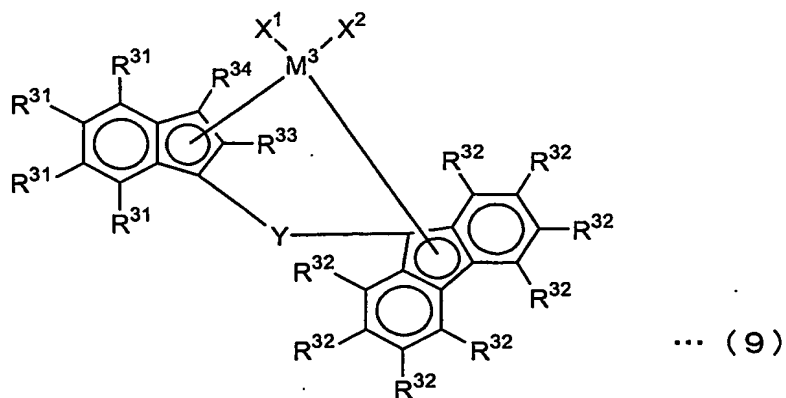
10

15

（メタロセン化合物の例-７）

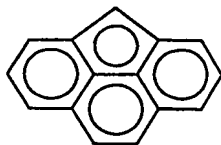
20

またメタロセン化合物としては、下記一般式（９）で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。



25 式（９）中、 M^3 は周期表第４族の遷移金属原子であり、具体的には、チタ

ニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、または R^{31} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 R^{31} により形成される環は、 R^{31} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基及び芳香族環、脂肪族環を形成している R^{31} 以外の R^{31} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。 R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、 R^{32} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^{32} により形成される環は、 R^{32} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^{32} 以外の R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、 R^{32} で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

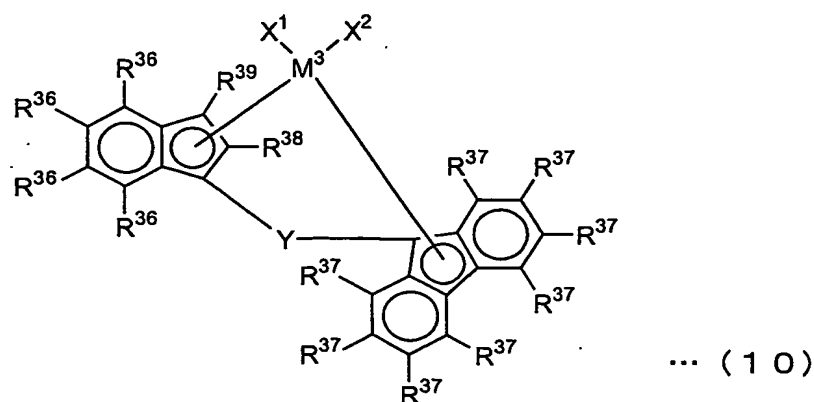


R^{32} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基として R^{32} を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、

この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。また、 R^{31} と R^{32} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{33} 及び R^{34} は互いに同一でも異なってもよく、上記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{33} 及び R^{34} は、少なくとも一方が炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基である。 X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1~10の炭化水素基で置換されていてもよい。 X^1 及び X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。 Y は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-P(R^{35})-$ 、 $-P(O)(R^{35})-$ 、 $-BR^{35}-$ または $-AlR^{35}-$ （ただし、 R^{35} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらの2価の基のうちでも、 $-Y-$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 R^{35} は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基である。 Y は、炭素原子数1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

(メタロセン化合物の例-8)

またメタロセン化合物としては、下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



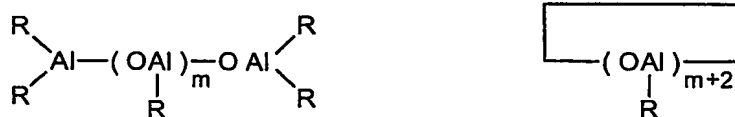
- 式(10)中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{36} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{36} はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。 R^{37} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 R^{37} はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルの炭素原子数1～4の炭化水素基であることが好ましい。また、上記 R^{36} と R^{37} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{38} 及び R^{39} は、いずれか一方が炭素原子数1～5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{38} 及び R^{39} は、

いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1～3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X¹及びX²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX¹とX²とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、
 5 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-P(R^{40})-$ 、 $-P(O)(R^{40})-$ 、 $-BR^{40}-$ または $-AlR^{40}-$ （ただし、R⁴⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。
 10
 15

以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。
 20

(有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このような公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。
 25



ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。
 30

アルミノオキサンは式(OAl(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位及び式(OAl(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位（ここで、R'及びR''はRと同様の炭化水素基を例示することが

でき、R' 及び R'' は相異なる基を表す。) からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

5

(イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物 (イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある) としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物及びカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、B R₃ (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素である。) で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

上記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

上記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることもできる。

上記ボラン化合物としては、デカボラン (9); ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (9)、1, 3-

ジカルバノナボラン (8)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

5 このようなイオン化イオン性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物及び／またはイオン化イオン性化合物とともに、以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

10 (有機アルミニウム化合物)

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式 (11) で表される有機アルミニウム化合物、

15
$$(R^6)_m Al (OR^7)_n H_p X^q \quad \cdots (11)$$

(式中、 R^6 及び R^7 は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基である。 X^q はハロゲン原子である。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である。) 及び下
20 記一般式 (12) で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などが挙げられる。

$$(M^5) Al (R^6) \quad \cdots (12)$$

(式中、 M^5 はLi、NaまたはKであり、 R^6 は上記一般式 (11) の R^6 と同じである。)

25

(重合)

本発明で用いられるポリエチレン系ワックスは、例えば、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンを液相で単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の
30 α -オレフィンとを液相で共重合させることにより得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

重合方法としては、ポリエチレン系ワックスがヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、ポリエチレン系ワックスが溶
35 剤と共存または単独で熔融した状態で重合する溶液重合が可能であり、そ

の中でも溶液重合が経済性と品質の両面において好ましい。重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。

- 重合をバッチ法で実施するに際しては、上記の触媒成分は通常、次の濃度で用いられる。重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.00005~0.1ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは0.0001~0.05ミリモル/リットルである。有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（Al/遷移金属）で、通常1~10000、好ましくは10~5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物）で表して、通常0.5~20、好ましくは1~10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0~5ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは約0~2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。
- 重合反応は、通常、温度が-20~+150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa（80kgf/cm²、ゲージ圧）以下、好ましくは0を超えて4.9MPa（50kgf/cm²、ゲージ圧）以下の条件下に行われる。重合に際して、エチレン及び必要に応じて用いられる α -オレフィン、上記した特定組成のポリエチレン系ワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体はこれを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレン系ワックスが得られる。本発明に用いられるポリエチレン系ワックスの製造方法としては、特に（メタロセン化合物の例-6）で示したメタロセン化合物を含む触媒を用いる重合方法が好ましい。

（ポリエチレン系ワックスの微粉化方法）

- ポリエチレン系ワックスを印刷インキに添加する際には、ポリエチレン系ワックスを微粉体、微粉体からなる添加剤、または溶媒分散体（ディスページョン）の形態で使用するのが一般的である。このような微粉体、微粉体からなる添加剤、または溶媒分散体に含有される微粒子の体積平均粒径は0.3 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは0.5~5 μ mの範囲である。ポリエチレン系ワックスの粒子の体積平均粒径がこの範囲にあると印刷インキ表面の耐摩耗性と光沢のバランスが優れている。このようなポリエチレン系ワックスの微粉体を得る方法とし

て、ポリエチレン系ワックスを微粉化できる方法であれば特に限定されないが、例えばジェットミル、ボールミルなどを用いて粉砕する方法が挙げられる。なお、ポリエチレン系ワックスの微粉体を製造するには、あらかじめ、ピンミル、スクリーンミル、チューブミルのような粉砕機による予備粉砕により体積平均粒径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子にすることが望ましい。

5 また、予備粉砕では溶剤を用いた晶析法やスプレー式の造粒など、粉砕以外の造粒方法も使用可能である。

(ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の製造方法)

10 本発明の、ポリエチレン系ワックスの非芳香族系溶剤の溶媒分散体を製造する方法としては、湿式ボールミルを使用する方法が好ましい。ポリエチレン系ワックスは上記に挙げたような方法であらかじめ体積平均粒径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子にしておくことが好ましい。この際に使用する非芳香族系溶剤の例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸

15 酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤及びメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤などが挙げられる。本発明のポリエチレン系ワックスの溶媒分散体では、これらの溶剤を1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

20

(印刷インキ組成物)

本発明に用いられるポリエチレン系ワックスの微粒子(微粉体)、またはその溶媒分散体が添加されてなる、非芳香族系溶剤を全く含まない印刷インキ組成物の例としては、ポリウレタン樹脂、またはポリウレタンポリ尿

25 素樹脂をバインダーとし、溶媒として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤及びメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶剤を1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用する印刷インキ組成物が挙げられる。なお、この印刷インキ組成物中のバインダーの樹脂固形分濃度は、印刷時の作業性、印刷効果等を考慮し適宜決定されるもので、特に制約されるものではないが、3

30 ~50重量%に調整するのが好ましい。

本発明のポリエチレン系ワックスからなる添加剤又はその溶媒分散体は、印刷インキ組成物の全量に対して、ポリエチレン系ワックスが好ましくは

35 0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%の割合で含有するように添加される。上記ポリエチレン系ワックスは、1種単独でまたは

2種以上組み合わせて用いることができる。

ポリエチレン系ワックスの含有量が上記範囲内にあると、印刷インキの耐磨耗性及び耐ブロッキング性のバランスに優れる。

5 ポリエチレン系ワックスの添加方法としては、従来の印刷インキ製造工程におけるいずれの工程でも添加可能である。すなわち、顔料とポリエチレン系ワックスを共にワニスに分散、混練を行ったものをインキ化してもよく、また分散、混練工程を経たものにポリエチレン系ワックスからなる添加剤、またはその溶媒分散体を混合してインキ化してもよい。

10 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、これらの例に記載の部は特に記載のない限り重量部を意味する。

15

ポリエチレン系ワックスの物性は次の測定方法によった。

溶融粘度 : ワックスの溶融粘度は、ブルックフィールド粘度計を用いて140℃で測定した。

20 極限粘度 $[\eta]$: 極限粘度 $[\eta]$ は、ASTM D1601に従って測定した。

密度 : 密度は、JIS K6760に従って測定した。

針入硬度 : 針入硬度はJIS K2207に従って測定した。

酸価 : 酸価は、JIS K5902に従って測定した。

25 M_w/M_n : GPCによって測定された重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) を評価した。GPCの測定装置はAlliance 2000 (Waters 社) を使用し、カラムにはTSKgel GMH₆-HT×2+TSKgel GMH₆-HTL×2 (それぞれ7.5mmI.D.×30cm, 東ソー社) を使用し、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬 特級試薬)を使用した。

30 測定は、カラム温度140℃、移動相流速1.0mL/minの条件下で実施し、検出には示差屈折計を用いた。分子量校正には単分散ポリスチレンを用いた。

M_z/M_w : 上記の M_w/M_n と同様の方法によって、z平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) の比 (M_z/M_w) を評価した。

35

次に本発明で使用するポリエチレン系ワックスの合成例を示す。

実施例 1

(ポリエチレン系ワックスの合成例 1)

- 5 メタロセン触媒を用いて、次のようにしてポリエチレン系ワックスを合成した。十分に窒素置換した内容積 2 リットルの SUS 製オートクレーブにヘキサン 970 ml 及びプロピレン 30 ml を装入し、水素を 1.3 kg/cm^2 (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで系内の温度を 150°C に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.004 ミリモル、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロライド (シグマアルドリッチ社製) 0.02 ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 30 kg/cm^2 (ゲージ圧) に保ち、 150°C で 20 分間重合を行なった。
- 10 少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン及びプロピレンをパージした。得られたポリマー溶液を、 100°C 減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]=0.13 \text{ dl/g}$ 、密度が 941 kg/m^3 、 $M_w/M_n=2.6$ 、 $M_z/M_w=1.7$ 、針入硬度が
- 15 4 dmm であるポリエチレン系ワックスを 85.5 g 得た。

上記の合成作業を 5 回繰り返し、合成した 5 回分のポリエチレン系ワックスを溶融混合した後、冷却しサンプル 1 とした。

(酸化ポリエチレンワックスの製造例 1)

- 25 2 リットルのオートクレーブ (温度計、圧力計、ガス導入管、ガス排気管を備える) で酸化反応を実施した。400 g のポリエチレン系ワックス (サンプル 1) を溶融させ、内温が 165°C に達した後、攪拌機を 300 min^{-1} に設定し、 1.2 リットル/min で空気を溶融物中に導入した。このとき内圧は 0.69 MPa を示した。空気を導入しながら、反応温度を 165°C 、攪拌速度を 300 min^{-1} 、圧力を 0.69 MPa に維持し、1 時間後に反応を終了した。その結果、 $[\eta]=0.13 \text{ dl/g}$ 、密度が 941 kg/m^3 、 $M_w/M_n=2.6$ 、 $M_z/M_w=1.7$ 、針入硬度が 3 dmm、酸価 1.1 KOHmg/g であるポリエチレン系ワックス (サンプル 1-E) を得た。
- 30

35

(ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の製造例 1)

粉碎機による予備粉碎により体積平均粒径を約 $150\text{ }\mu\text{m}$ にしたサンプル 1-E の 25 重量部と溶剤 40 重量部（イソプロピルアルコール 20 重量部、及び酢酸エチル 20 重量部）を 1 リットルのクロム鋼製ボールミルに入れて密閉後 24 時間回転粉碎した。その後、上記組成の溶剤を 35 重量部追加してポリエチレン系ワックス固形分が 25 重量%になるように希釈した。こうして得た溶媒分散体（ディスパージョン 1）の体積平均粒径をマイクロトラック（ハネウェル社：HRA）で測定したところ、 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10 （溶媒分散体の貯蔵安定性評価例 1）

ディスパージョン 1 を試験管（ $30\phi\times 200\text{mm}$ ）に入れて室温に 10 日間静置させ、その後ワックスの沈降により生じた溶剤層の高さを評価した。この高さが低いほど貯蔵安定性に優れる。結果を表 2 に示した。

15 （芳香族溶剤を含まない印刷インキの製造例 1）

攪拌機、温度計、還流冷却器及び、窒素ガス導入管を備えた 4 つ口フラスコに、アジピン酸と 3-メチルー 1, 5-ペンタンジオールから得られる数平均分子量 2000 のポリエステルジオール 1000 部とイソホロンジイソシアネート 222 部を仕込み、窒素気流下に 90°C で 6 時間反応させた。次いで、イソホロンジアミン 82 部、ジ-n-ブチルアミン 7.8 部、酢酸エチル 2143 部及びイソプロピルアルコール 918 部を添加し、攪拌下に 50°C で 3 時間反応させ、固形分 30%， 25°C における粘度 600 cps，数平均分子量 45,000 のポリウレタン樹脂溶液（A）を得た。

25 次にポリウレタン樹脂溶液（A）を 50 重量部、顔料を 10 重量部、酢酸エチルを 22 重量部、イソプロピルアルコールを 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 10 重量部、純水を 3 重量部、及び上記のディスパージョン 1 を 3 重量部の割合で配合した後、攪拌混合し、サンドミルを使用して常法に従って顔料分散し、印刷インキ組成物（インキ 1）を得た。顔料としては、ジスアゾイエロー（東洋インキ製造社製「リオノールイエロー 1405G」）を使用した。

（印刷インキの印刷例 1）

印刷の評価は、インキ 1 を希釈溶剤（組成：酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝60 重量部／40 重量部）で希釈し、粘度を離合社製ザーンカップ #3 で 15 秒に調整し、グラビア印刷機にて処理 OPP フィルム（東

洋紡社製「P-2161」, 厚さ 20μ)に印刷することにより行った。グラビア版としては、グラデーション部($5\mu\sim40\mu$)及び 35μ ベタ部の面付けのあるものを使用した。

5 (耐磨耗性及び耐ブロッキング性評価例1)

下記の方法に従って、インキ1を印刷した上記フィルムの耐磨耗性及び耐ブロッキング性を評価した。結果を表2に示した。

耐磨耗性評価方法

10 [1] 学振式耐摩擦試験機 II 型 (テスター産業 (株)) 使用

摩擦紙 CRCボール紙

荷重・摩擦回数 $200\text{ g}\times1000$ 回

[2] 評価: インキ印刷面を摩擦子に取り付けたボール紙で擦り、インキがボール紙に転写した度合いで、4段階評価を行う。

15 (良) 4-3-2-1 (悪)

4: 耐磨耗性に優れ、インキが殆どボール紙に付着しない

3: 耐磨耗性に優れるが、インキが僅かにボール紙に付着するのが認められる。

20 2: インキのボール紙への付着が明らかに認められる。

1: インキのボール紙への付着が著しい。

耐ブロッキング性評価方法

25 [1] 上記のインキ印刷フィルムの塗工面を内側に2枚を重ね、ラス板で挟んで、平滑な台上で荷重 $10\text{ g}/\text{cm}^2$ となるように分銅を載せる。これを恒温恒湿(25°C 、 50%)中、24時間放置後、2枚の紙を引き離す時の状況を4段階評価する。

(良) 4-3-2-1 (悪)

30 4: 印字面は、全く損傷なし。

3: 剥離面のインキにわずかに凝集破壊が見られ、剥離時に軽い力を要する。

2: 剥離面のインキに明らか凝集破壊がみられ、剥離時に強い力を要する。

35 1: 剥離時にインキと紙の間の界面剥離が見られる。

実施例 2

(ポリエチレン系ワックスの合成例 2)

実施例 1 に記載されたポリエチレン系ワックスの合成例 1 において、水素を 0.9 kg/cm^2 (ゲージ圧) に変更したこと以外は全く同様にして、
5 ポリエチレン系ワックスの合成を行った。その結果、 $[\eta] = 0.23 \text{ dl/g}$ 、密度が 954 kg/m^3 、 $M_w/M_n = 3.1$ 、 $M_z/M_w = 1.7$ 、針入硬度が 1 dmm であるポリエチレン系ワックスを 42.2 g 得た。

上記の合成作業を 10 回繰り返し、合成した 10 回分のポリエチレン系ワックスを溶融混合した後、冷却しサンプル 2 とした。

10

(酸化ポリエチレンワックスの製造例 2)

実施例 1 に記載された酸化ポリエチレンワックスの製造例 1 において、サンプル 1 をサンプル 2 に変更したこと以外は全く同様にして、酸化反応を実施した。その結果、 $[\eta] = 0.23 \text{ dl/g}$ 、密度が 953 kg/m^3 、
15 $M_w/M_n = 3.1$ 、 $M_z/M_w = 1.7$ 、針入硬度が 1 dmm 、酸価 1.2 KOHmg/g であるポリエチレン系ワックス (サンプル 2-E) を得た。

(ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の製造例 2)

上記で得られたサンプル 2-E は、卓上パワーミル (ダルトン社製) で、
20 2 mm 角に粗粉碎した。さらにサンプル 2-E を以下の条件で微粉碎した。

1) 装置

・ジェットミル：超音速ジェット粉碎機 LABO JET (日本ニューマチック工業株式会社製)

2) 粉碎条件

25 ・サンプルは、全て、粉碎直前に液体窒素液中に 1 分間以上浸したものを使用した。

・サンプルフィード速度： $1 \text{ g/分} \sim 50 \text{ g/分}$ (粒径見合いで調整)

・エア 1 次圧： $6 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$

・ガス量： $0.4 \text{ Nm}^3/\text{分}$

30 ・ルーバー種類：大、中、小の三種類を使用し、分級ゾーンとのクリアランスとのバランスで粒径を調整。
(ルーバー径小で、分級クリアランス大で、粒径は小さくなる。)

・ガス量： $0.4 \text{ Nm}^3/\text{分}$

35 上記の方法によって得た微粉体の体積平均粒径は、マイクロトラック (ハネウェル社：HRA) で測定したところ、 $5.2 \mu\text{m}$ であった。さらに、

この微粉体 25 重量部と溶剤 40 重量部（イソプロピルアルコール 20 重量部、及び酢酸エチル 20 重量部）を 1 リットルのクロム鋼製ボールミルに入れて密閉後 10 時間回転粉碎した。その後、上記組成の溶剤を 35 重量部追加してポリエチレン系ワックス固形分が 25 重量%になるように希釈した。こうして得た溶媒分散体（ディスパージョン 2）の体積平均粒径をマイクロトラック（ハネウエル社：HRA）で測定したところ、4.3 μm であった。

（溶媒分散体の貯蔵安定性評価例 2）

10 実施例 1 に記載された溶媒分散体の貯蔵安定性評価例 1 と同様にして、ディスパージョン 2 の貯蔵安定性を評価した。結果を表 2 に示した。

（芳香族溶剤を含まない印刷インキの製造例 2）

15 実施例 1 に記載された芳香族溶剤を含まない印刷インキの製造例 1 において、ディスパージョン 1 をディスパージョン 2 に変更したこと以外は、同様にして印刷インキ組成物（インキ 2）を得た。

（印刷インキの印刷例 2）

20 実施例 1 に記載された印刷インキの印刷例 1 と同様にして、インキ 2 を印刷した。

（耐摩耗性及び耐ブロッキング性評価例 2）

25 実施例 1 に記載された耐摩耗性及び耐ブロッキング性評価例 1 と同様にして、インキ 2 を印刷した上記フィルムの耐摩耗性及び耐ブロッキング性を評価した。結果を表 2 に示した。

（ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の比較製造例 1）

30 実施例 1 に記載されたポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の製造例 1 において、サンプル 1-E を HW 210 MP（三井化学製、 $[\eta]=0.13 \text{ dl/g}$ 、密度が 940 kg/m^3 、 $M_w/M_n=3.0$ 、 $M_z/M_w=2.4$ 、針入硬度が 3 dmm 、酸価 1.0 KOHmg/g ）に変更した以外は全く同様にして、ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体（ディスパージョン 3）を得た。ディスパージョン 3 の体積平均粒径は、マイクロトラック（ハネウエル社：HRA）で測定したところ、4.7 μm であった。

35 （溶媒分散体の貯蔵安定性比較評価例 1）

実施例 1 に記載された溶媒分散体の貯蔵安定性評価例 1 と同様にして、ディスパージョン 3 の貯蔵安定性を評価した。結果を表 2 に示した。

(芳香族溶剤を含まない印刷インキの比較製造例 1)

- 5 実施例 1 に記載された芳香族溶剤を含まない印刷インキの製造例 1 において、ディスパージョン 1 をディスパージョン 3 に変更したこと以外は、同様にして印刷インキ 組成物 (インキ 3) を得た。

(印刷インキの比較印刷例 1)

- 10 実施例 1 に記載された印刷インキの印刷例 1 と同様にして、インキ 3 を印刷した。

(耐磨耗性及び耐ブロッキング性比較評価例 1)

- 15 実施例 1 に記載された耐磨耗性及び耐ブロッキング性評価例 1 と同様にして、インキ 3 を印刷した上記フィルムの耐磨耗性及び耐ブロッキング性を評価した。結果を表 3 に示した。

(ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の比較製造例 2)

- 20 実施例 2 に記載されたポリエチレン系ワックスの溶媒分散体の製造例 2 において、サンプル 2-E を HW 4 1 0 P (三井化学製、 $[\eta]=0.22 \text{ dl/g}$ 、密度が 950 kg/m^3 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $M_z/M_w=2.1$ 、針入硬度が 1 dmm 、酸価 0.0 KOHmg/g) に変更した以外は全く同様にして、ポリエチレン系ワックスの溶媒分散体 (ディスパージョン 4) を得た。ディスパージョン 4 の体積平均粒径は、マイクロトラック (ハネウェル社: HRA) で測定したところ、 $4.3 \mu\text{m}$ であった。
- 25

(溶媒分散体の貯蔵安定性比較評価例 2)

実施例 1 に記載されたディスパージョンの貯蔵安定性評価例 1 と同様にして、ディスパージョン 4 の貯蔵安定性を評価した。結果を表 2 に示した。

30

(芳香族溶剤を含まない印刷インキの比較製造例 2)

実施例 1 に記載された芳香族溶剤を含まない印刷インキの製造例 1 において、ディスパージョン 1 をディスパージョン 4 に変更したこと以外は、同様にして印刷インキ組成物 (インキ 4) を得た。

35

(印刷インキの比較印刷例 2)

実施例 1 に記載された印刷インキの印刷例 1 と同様に、インキ 4 を印刷した。

(耐磨耗性及び耐ブロッキング性比較評価例 2)

- 5 実施例 1 に記載された耐磨耗性及び耐ブロッキング性評価例 1 と同様に、インキ 4 を印刷した上記フィルムの耐磨耗性及び耐ブロッキング性を評価した。結果を表 3 に示した。

表 1 に実施例及び比較例で使用したポリエチレン系ワックスの物性を示した。

10

表 1 ポリエチレン系ワックスの物性

サンプル名	実施例		比較例	
	サンプル 1-E	サンプル 2-E	HW210MP	HW410P
[η]	0.13	0.23	0.13	0.22
Mw/Mn	2.6	3.1	3.0	2.9
Mz/Mw	1.7	1.7	2.4	2.1
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	941	953	940	950
針入硬度/dmm	3	1	3	1
酸価/KOHmg/g	1.1	1.2	1.0	0

表 2 に、実施例及び比較例の溶媒分散体評価結果を示した。

表 2 溶媒分散体評価結果

サンプル名	実施例		比較例	
	ディスパージョン 1	ディスパージョン 2	ディスパージョン 3	ディスパージョン 4
貯蔵安定性/mm	1.0	2.0	2.0	8.0

15

表 3 に実施例及び比較例の印刷インキの評価結果を示した。

表 3 印刷インキの評価結果

サンプル名	実施例		比較例	
	インキ 1	インキ 2	インキ 3	インキ 4
耐磨耗性	3	4	2	3
耐ブロッキング性	3	4	2	4

産業上の利用可能性

20

本発明の、特定のポリエチレン系ワックスからなる印刷インキ用添加剤

は、非芳香族溶剤中で安定に分散し、かつ、印刷インキの耐磨耗性及び耐ブロッキング性を同時に改善することができる。

- また、本発明の溶媒分散体は、ポリエチレン系ワックスが非芳香族溶剤中に安定に分散しているため貯蔵安定性は良好である。そして、印刷インキの耐磨耗性及び耐ブロッキング性も同時に改善することができる。
- 5

従って、本発明の添加剤や溶媒分散体によれば、印刷インキの耐磨耗性及び耐ブロッキング性を同時に改善できるとともに、近年、需要が増加している印刷インキの非芳香族化の要求に答えることができる。

請求の範囲

1. 次の (i) ~ (vii) で規定されるポリエチレン系ワックスからなる印刷インキ用添加剤。
 - 5 (i) エチレン単独重合体、もしくはエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとの共重合体であり、
 - (ii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.06 ~ 0.35 dl/g、
 - 10 (iii) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が 1.7 ~ 3.2 の範囲、
 - (iv) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された z 平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比(Mz/Mw)が 1.5 ~ 2.0 の範囲、
 - 15 (v) 密度が 920 ~ 980 kg/m³、
 - (vi) 針入硬度が 5 dmm 以下、及び
 - (vii) 酸価が 0.3 ~ 9.9 KOH · mg/g
- 20 2. ポリエチレン系ワックスが、メタロセン系触媒により製造されたポリエチレン系ワックスを酸化変性することにより得られたものである請求項 1 に記載の印刷インキ用添加剤。
- 25 3. 請求項 1 に記載のポリエチレン系ワックスが、体積平均粒径が 0.3 μ m ~ 10 μ m の範囲にある微粒子の形態で、非芳香族系溶剤に 5 ~ 50 重量%の割合で分散されてなる印刷インキ用溶剤分散体。
- 30 4. 非芳香族系溶剤が、アルコール系溶剤及び／又はエステル系溶剤を 10 重量%以上の割合で含有してなる請求項 3 に記載の印刷インキ用溶剤分散体。
- 35 5. 請求項 1 に記載のポリエチレン系ワックスを、体積平均粒径が 0.3 μ m ~ 10 μ m の範囲にある微粒子の形態で、0.1 ~ 10 重量%の割合で含有し、かつ、芳香族溶剤の含有量が 5 重量%未満である印刷インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183453 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims & CN 1415677 A & US 2003-171481 A1	1-5
A	JP 2003-201436 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; Par. Nos. [0112], [0115] (Family: none)	1-5
A	WO 01/064799 A (Clariant GmbH.), 07 September, 2001 (07.09.01), Claims & CN 1406267 A & DE 10009754 A1 & DE 10063424 A1 & EP 1272575 A1 & JP 2003-525339 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2004 (27.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010784

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/098416 A (BASF AG.), 27 December, 2001 (27.12.01), Claims & EP 1294815 A1 & JP 2004-501261 A & US 2004-35321 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl'C09D11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl'C09D11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-183453 A (三井化学株式会社) 2003.07.03 特許請求の範囲 & CN 1415677 A & US 2003-171481 A1	1-5
A	JP 2003-201436 A (三井化学株式会社) 2003.07.18 特許請求の範囲 【0112】 【0115】 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 01/064799 A (クライアント・ゲゼルシャフト・ミト・ ベシユレンクテル・ハフツング) 2001.09.07 Claims & CN 1406267 A DE 10009754 A1 & DE 10063424 A1 & EP 1272575 A1 & JP2003-525339 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/098416 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.12.27 Claims & EP 1294815 A1 & JP 2004-501261 A & US2004-35321 A1	1 - 5

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

極限粘度、重量平均分子量と数平均分子量の比、 z 平均分子量と重量平均分子量の比、密度、針入硬度及び酸価が特定の範囲を有するエチレン単独重合体、もしくはエチレンと炭素数3～20の α オレフィンからなる共重合体のワックスからなる印刷インキ用添加剤、該添加剤を分散してなる分散体、及び該添加剤を含有する印刷インキ。